

Rec'd PCT/PTO

SEP 2005

PCT/JP 03/09875

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

04.0803

REC'D 19 SEP 2003

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月27日
Date of Application:

出願番号 特願2003-086924
Application Number:

[ST. 10/C]: [JP 2003-086924]

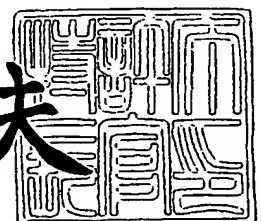
出願人 科学技術振興事業団
Applicant(s):

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号 出証特2003-3072840

【書類名】 特許願

【整理番号】 P150041

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B01D 17/00
B82B 3/00

【発明者】

 【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区川内元支倉 3 5 川内住宅 4 - 3 0 3

 【氏名】 横山 千昭

【発明者】

 【住所又は居所】 宮城県仙台市太白区郡山 6 - 5 - 1 0 - 5 0 5

 【氏名】 笠井 均

【発明者】

 【住所又は居所】 宮城県仙台市宮城野区宮城野 1 - 2 0 - 1 2 - 4 0 1

 【氏名】 更科 英二

【発明者】

 【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区広瀬町 5 - 3 8

 【氏名】 猪股 宏

【発明者】

 【住所又は居所】 宮城県仙台市青葉区米ヶ袋 1 - 3 - 2 - 4 0 5

 【氏名】 中西 八郎

【特許出願人】

 【識別番号】 396020800

 【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

 【代表者】 沖村 憲樹

【代理人】

 【識別番号】 100110168

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 宮本 晴視

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066992

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 微粒子含有分散液の濃縮法および微粒子回収方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 微粒子を含有する分散液に、前記分散液の分散媒体を実質的に溶解しないイオン性液体を添加し、前記微粒子を前記分散液から前記イオン性液体に取り込んで前記微粒子を前記イオン性液体中に濃縮する方法。

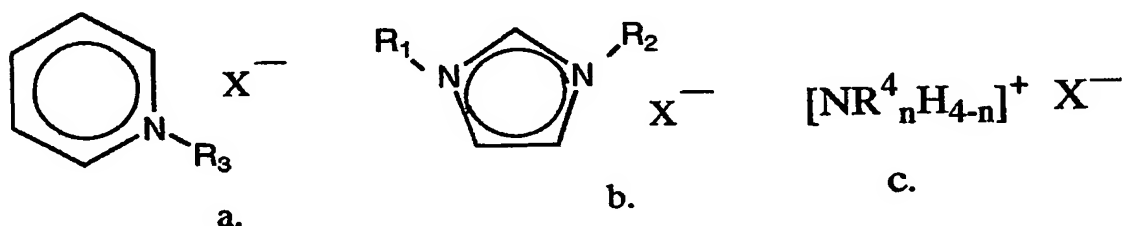
【請求項 2】 微粒子を含有する分散液に添加するイオン性液体の量を前記微粒子を分散濃度 a mM 含有する 10 mL の分散液に対し少なくとも a/b が 0.05 となる量の b mL 添加する請求項 1 に記載の微粒子含有分散液の濃縮方法。

【請求項 3】 イオン性液体が常温で液体のイオン性液体である請求項 1 または 2 に記載の微粒子含有分散液の濃縮方法。

【請求項 4】 イオン性液体が有機イオン性液体である請求項 3 に記載の微粒子含有分散液の濃縮方法。

【請求項 5】 有機イオン性液体が下記式 1 の化合物群から選択されるものである請求項 4 に記載の微粒子含有分散液の濃縮方法。

【化 1】



式 1

式 1 中、 R_3 、および R_4 は C 数 1-7 のアルキル基、 n は 1-3 の整数、 R_1 は C 数 1-7 の置換基を有していても良いアルキル基、 X^- は、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 NO_3^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $TFSI^-$ 、 Cl^- 、 SO_3H^- から選択される。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、微粒子の希薄分散液に、前記分散液の分散媒体に実質的に溶解しないイオン性液体を加え、前記微粒子を前記イオン性液体中に取り込み、高濃度の微粒子分散液として得る、微粒子の濃縮方法、および微粒子の濃縮状態から濾過により微粒子を回収する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

微粒子が分散媒体中に希薄状態で分散している分散液から、前記微粒子を濃縮乃至回収する方法としては、最も基本的には、分散媒体である液体を、常圧、減圧、凍結または共沸成分を添加して、蒸発させて除去する方法並びに濾過膜を用いて除去する方法などがある。濾過膜を用いて除去する方法と見られる技術が、平成15年3月11日に、インターネットにおいて、SCEJ 68th Annual Meetingにおいて、講演項目、「R316；振動濾過法を利用した微粒子分散液の濃縮とサイズ分離」（神奈川工大、市村重俊など、東大院工、中尾真一）として紹介されることが報じられている。

【0003】

【非特許文献1】

Thomas Welton, Chem. Rev. 1999, 99, p2071-2083

【非特許文献2】

笹井 宏明、「化学」Vol. 55、No. 3、2000、p66-67

【非特許文献3】

日本化学会第78春季年会、講演予稿集I、講演2A1 06「新規イオン性液体の開発とその性質」、2000年

【非特許文献4】

Blanchard, L. A., Gu, Z., Brennecke, J. F., J. Phhys. Chem. B, 2001, 105, 2437-2444

【0004】

環境汚染の問題が多く分野で取り上げられ、それに伴って化学の分野におい

ても如何に環境に優しい手法を確立するかが、企業の存続にも影響する程に成りつつある。

前記環境の問題には、化学反応系から有害な物質を排出しないという問題の他に、CO₂ 発生抑制に関する規制が強化され、生産体系全体の中で如何にCO₂ 発生を少なくするかを考える必要がある状態に至っている。従って、分散溶媒を多量のエネルギーを利用して除去する方法は、例えば分散媒体が水の場合、蒸発潜熱が大きいことから、これに代替しうる分散媒体から微粒子を濃縮乃至分離回収する方法を開発する必要がある。

【0005】

前記のような中で、化学反応において、用いられる溶媒は試薬の反応の爆発的な進行をコントロールするほかに、反応熱を除去するという機能も有し、更に試薬の取扱を容易にするなどの機能も担っている。しかしながら、反応後において前記使用した溶媒を、反応生成物などから分離、除去する必要がある。この溶媒の分離、除去において、前記微粒子分散液の濃縮などと同様の問題、すなわち、大量の溶媒を如何に環境汚染がない状態で除去し排出するかの問題があった。

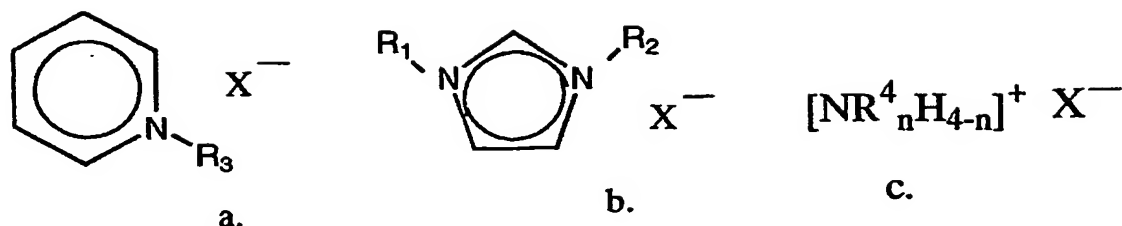
そこで、前記問題を取り除くことができる溶媒として、グリーンケミストリーを指向して、液体状態を保持する温度範囲が広く、揮発性が小さく、多くの反応試薬の溶媒となり、かつ、反応後に反応生成物などの分離、回収が容易な溶媒としてイオン性液体が提案された（前記非特許文献1. 2）。前記提案後、特定の反応に向けた溶媒となるカチオンとアニオンの組み合わせからなるイオン性溶媒が研究され、その中でカチオンの化学構造の改善により溶媒としての機能性を高める有機イオン性液体の開発が活発に進められるに至っている（前記微粒子を記非特許文献3）。

【0006】

前記有機イオン性液体の代表的なものとして、以下の式1 a, bおよびcの1-アルキルピリジニウム塩、1-アルキル-3-メチルイミダゾリリウム塩、アンモニウム塩などを、種々に反応、機能性を持ったものとして挙げるができる。

【0007】

【化2】



式 1

【0008】

ここで、 R_3 はC数1-7のアルキル基、時にヘキシル基、 R_1 はC数1-7のアルキル基、特にエチル基、ブチル基、ベンジル基、 X^- は、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 NO_3^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $TFSI^-$ 、 Cl^- などである。

【0009】

イオン性液体を形成するカチオンおよびアニオンは色々開発されている（前記非特許文献1）。カウンターイオンとの組み合わせはイオン性液体の性状、特に液体状態を保持する温度範囲などに非常に関係することが、前記開発の中で認識されている。イオン性液体（常温溶融塩）は、中心元素としてN、O、P、Sなどを持つオニウム塩を有機カチオンとして持つ。中でも前記カチオンの他に、フォスフォニウム、アンモニウム塩、2-メチル-1-ピロリン、1-メチルピラゾール、1-エチルカルバゾールなどをプロトン付加させてカチオンとしたものを挙げることができる。

【0010】

ただ、イオン性液体にも難しい問題がある。それは、イオン性液体は蒸気圧がほとんどゼロであり、従来の有機溶媒のように、反応に利用後再使用しようとするときイオン性液体に溶け込んだりしている物質の分離の問題がある。そのような中で、超臨界 CO_2 とイオン性液体を組み合わせた分離方法が注目されている。Blanchard, Brenneckeらは、イミダゾリウム系のイオン性液体が8MPaにおいて超臨界 CO_2 はイオン性液体に0.6モル分率以上加えると二層に分離することを明らかにしている。その際分離した CO_2 層にはイオン性液体が検出されない

ことも明らかにし、イオン性液体に溶け込んだ物質を CO_2 層に回収されたことを明らかにしている（非特許文献 4）。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、前記微粒子の濃縮乃至回収における前記環境問題、エネルギー問題を取り除いた、希薄に分散した微粒子の分散液を濃縮乃至回収する方法を提供することである。ところで、分散媒体の液体に分散している微粒子は分散媒中で電荷を有していることが知られている。

前記イオン性液体は、反応媒体として大量に使われていた水に代わるものとして開発されたものであるが、反応系において反応試薬の溶媒となるだけでなく、カチオンの化学構造、組み合わせるカウンターアニオンなどにより反応試薬、反応生成物などに対する溶解度・作用が異なるために、反応後において反応試料と反応生成物を容易に分離回収できるという特性において水に対して顕著に異なる場合がある。また水などの分散液体に不溶のものが選択できる。また、イオン性液体であることから、荷電成分に対して相互作用が働き、イオン性液体に近接した場合、もとの分散媒の荷電成分に対する吸引力とイオン性液体の吸引力との違いにより、電荷を持つ成分に引き込み力が働くのではないかと考えられた。そこで、分散媒の液体中に希薄に分散した微粒子の分散液に、有機イオン性の液体として代表的なものである 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムカチオンと PF_6^- との塩を加え、攪拌したところ、前記微粒子が前記分散媒体から有機イオン性の液体相に取り込まれ、濃縮されることが発見され、前記課題を解決することができた。

【0012】

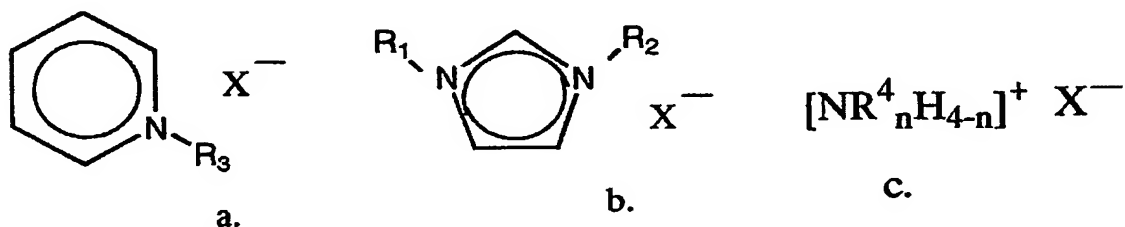
【課題を解決するための手段】

本発明は、（1）微粒子を含有する分散液に、前記分散液の分散媒体を実質的に溶解しないイオン性液体を添加し、前記微粒子を前記分散液から前記イオン性液体に取り込んで前記微粒子を前記イオン性液体中に濃縮する方法である。（2）好ましくは、微粒子を含有する分散液に添加するイオン性液体の量を前記微粒子を分散濃度 $a \text{ mM}$ 含有する 10 mL の分散液に対し少なくとも a/b が 0.0

5となる量のb mL添加する前記(1)の微粒子含有分散液の濃縮方法であり、(3)より好ましくは、イオン性液体が常温で液体のイオン性液体である前記(1)または(2)の微粒子含有分散液の濃縮方法であり、(4)一層好ましくは、イオン性液体が有機イオン性液体である前記(3)の微粒子含有分散液の濃縮方法であり、より一層好ましくは、有機イオン性液体が下記式1の化合物群から選択されるものである前記(4)の微粒子含有分散液の濃縮方法。

【0013】

【化3】



式 1

式1中、 R_3 、および R_4 はC数1-7のアルキル基、 n は1-3の整数、 R_1 はC数1-7の置換基を有していても良いアルキル基、 X^- は、 PF_6^- 、 BF_4^- 、 NO_3^- 、 $(CF_3SO_2)_2N^-$ 、 $TFSI^-$ 、 Cl^- 、 SO_3H^- から選択される。

【0014】

【本発明の実施の態様】

本発明をより詳細に説明する。

A. 本発明においてイオン性液体として、基本的には公知のものを使用できるが、中でも、エネルギー消費の問題を考慮すると、常温で液体であり、濃縮後の微粒子の回収を考えるとできる限り粘度の小さいもの、また、粘度が高いときは溶媒、例えばエーテルなどを加え低粘性にして、濾過する。

特に好ましいものとしては、前記式1に記載のものを挙げることができ、最も好ましくは、前記式1のbのイミダゾリウム系の有機イオン性液体を挙げるができる。

B. 微粒子水分散液の場合、添加すべきイオン性液体の量 b (mL) の微粒子の分散媒体中での濃度 a (mM) に対する比率 a/b は、添加する系の温度および分散液の濃度により多少の影響を受けるが、常温～100℃未満、分散液濃度が 0.01 mM 以上においては、0.067 程度以上であれば、微粒子の濃縮は可能であり、1 以下であることが好ましい。但し、水分散液では無い場合、この限りでは無い。

C. 微粒子をイオン性液体中に濃縮するためには、イオン性液体を添加後十分攪拌する必要がある。

D. 微粒子をイオン性液体中に濃縮したものは、イオン性液体を分離後、公知の濾過膜、例えば特開平 10-57784 号公報、を用いて、イオン性液体を分離すれば良い。

E. 本発明の濃縮の対象となる微粒子とは、粒径がナノメートルオーダーから数十マイクロメートル、例えば 20 マイクロメートルまでの粒子のことを指し、その構成材量材質に関係なく、例えば、顔料、金属、半導体、高分子などに適用でき、また微粒子が複合構造である場合や複数成分に渡る系の場合にも適用できる。このことは、イオン性液体による微粒子の取り込み、濃縮の作用は、電荷特性によるものと推測できる。ただ、イオン性液体に対して溶解性の材質を微粒子の構成材料として含むものには適用できない。

F. イオン性液体からの微粒子の回収方法としては、前記微粒子の濾過膜を用いる等の濾過方法が考えられる。イオン性液体が高粘度の場合には、例えば適当な有機溶媒などを加え低粘度化して濾過して分離することが考えられる。

【0015】

【実施例】

以下の実施例 1-6 においては、イオン性の液体として、有機イオン性液体として代表的な 1-ブチル-3-メチルイミダゾリウムと PF_6^- との塩を用いた。

分散前後の分散粒子の観察は、以下の方法で実施した。

目視観察による色の変化

2. 粒子の形状観察；走査型電子顕微鏡（日立製作所、S-900）により確認

した。

【0016】

実施例 1

1, 6-ジ- (N-カルバゾイル) -2, 4-ヘキサジン (DCHDと略称する) を用いて、再沈法により、様々なサイズのポリジアセチレン微粒子 (15 nm、50 nm、120 nm、500 nm、数十マイクロメートルのファイバー状) を 0.2 mM (濃度 a mM) 含有する青色呈色水分散液を作製した。その後、室温下、その分散液 10 mL をサンプル瓶に採取し、その中に凝集促進剤として、イオン性液体を 5-10 滴 (1 滴は約 0.01 mL) ずつ添加していき、激しく混合させる操作を繰り返した。0.1 mL (イオン性液体添加量 b mL) より少量のイオン性液体を添加した場合、相分離が起きなかったのに対し、0.1 mL から 0.2 mL 程度の量を添加した場合 $[a \text{ (mM)} / b \text{ (mL)} = 0.5 - 1.0]$ 、やや青色に呈色したイオン性液体の液滴が、瓶底に出現してくる。

0.2 mL ($a/b = 1$) 以上加えると、もとの分散液の色は無色透明となり、ポリジアセチレン微粒子は、ほぼ完全にイオン性液体の液滴中に回収された。さらに、過剰に加えると、液滴の大きさが大きくなった。本操作前後において、微粒子の形状や光吸収特性には、変化が見られなかった。

粒子サイズが変化しても、濃縮に必要なイオン性液体の添加量が変わらないことから、イオン性液体の添加量の粒子サイズ依存性は認められなかった。

【0017】

実施例 2

1, 6-ジ- (N-カルバゾイル) -2, 4-ヘキサジン (DCHDと略称する) を用いて、再沈法とその後の濃縮・希釈操作により、約 100 nm のポリアセチレン微粒子を様々な濃度 (0.01 mM、0.1 mM、0.5 mM) に含有させた青色呈色水分散液を作製した。室温下、その分散液 10 mL をサンプル瓶に採取し、その中に凝集促進剤として、イオン性液体を 5-10 滴 (1 滴約 0.01 mL) ずつ添加していき、激しく混合させる操作を繰り返した。0.1 mL 以上のイオン性液体を添加した場合、相分離が起き、青色に呈色したイオン性液体の液滴が、瓶底に出現してくる。各濃度に対して、完全に回収のために必要なイ

オン性液体の添加量は異なっており、以下の表1とおりである。濃縮操作前後において、微粒子の形状や光吸収特性には、変化が見られなかった。

【0018】

【表1】

a;分散液濃度 /mM	b;イオン性液体の添加必要 量/mL	比: a mM / b mL
0.01	0.15	0.067
0.1	0.2	0.5
0.5	0.5	1.0

【0019】

実施例3

再沈法により、ペリレンナノ粒子（サイズが約150nm、数マイクロメートルのファイバー状）を0.1mMに含有させた黄色呈色水分散液を作製した。その分散液を10mLをサンプル瓶に採取し、異なる温度条件（5℃、18℃、80℃）とした後、その中に凝集促進剤として、イオン性液体を5-10滴（1滴約0.01mL）ずつ添加していき、激しく混合させる操作を繰り返した。黄色に呈色したイオン性液体の液滴が瓶底に出現し、相分離が確認できるのに必要な量は異なり、高温下では、その量が多くなる傾向があった。各温度に対して、完全に回収のために必要な添加量は、表2の通りにまとめられた。分散液濃度0.1mMにおいて、温度：5℃／必要添加量：0.2mL、温度：18℃／必要添加量：0.25mL、温度：80℃／必要添加量：0.3mL。本操作前後において、微粒子の形状や光吸収特性には、変化が見られなかった。

【0020】

【表 2】

分散液濃度 = 0.1 mM

分散液温度/°C	イオン性液体の添加必要量 b (mL)	比: a mM / b mL
5 °C	0.2	0.5
18 °C	0.25	0.4
80 °C	0.3	0.33

【0021】

実施例 4

再沈法により、銅フタロシアニン（サイズ：約100 nm）、キナクリドン（サイズ：約100 nm）、C60（サイズ：約270 nm）やポリスチレン（サイズ：約200 nm）粒子を、0.1 mMに含有させた有色水分散液を作製した。室温下、その分散液を10 mlをサンプル瓶に採取し、その中に凝集促進剤として、イオン性液体を5-10滴（1滴約0.01 ml）ずつ添加していき、激しく混合させる操作を繰り返した。0.15 ml以上のイオン性液体を添加した場合、相分離が起き、呈色したイオン性液体の液滴が、瓶底に出現してくる。各分散液に対して、完全に回収のために必要な各添加量は、表3に示されるように、0.2 mlではほぼ同じであった。本操作前後において、微粒子の形状や光吸収特性には、変化が見られなかった。

【0022】

【表 3】

分散液濃度 = 0.1 mM

分散試料	サイズ / nm	イオン性液体の 添加必要量 b (mL)	比: a mM / b mL
銅フタロシアニン	100	0.15 - 0.2	0.67 - 0.5
キナクリドン	100	0.15 - 0.2	0.67 - 0.5
フラーレン C ₆₀	270	0.15 - 0.2	0.67 - 0.5
ポリスチレン	200	0.15 - 0.2	0.67 - 0.5

【0023】

実施例 5

室温下、銀（サイズ：約 30 nm）、金（サイズ：約 20 nm）、硫化カドミウム（サイズ：約 300 nm）や酸化チタン（サイズ：約 20 nm）粒子を、2 mM に含有させた有色水分散液 10 mL 中に凝集促進剤として、イオン性液体を 5 - 10 滴（1 滴約 0.01 mL）ずつ添加していき、激しく混合させる操作を繰り返した。0.15 mL 以上のイオン性液体を添加した場合、相分離が起き、呈色したイオン性液体の液滴が、瓶底に出現してくる。特に、金や銀微粒子の場合、金属光沢が出てくるという特徴が認められた。各分散液に対して、完全に回収のために必要な各添加量は、表 4 に示されるように、0.2 mL でほぼ同じであった。本操作前後において、微粒子の形状には、変化が見られなかった。

【0024】

【表 4】

分散液濃度 = 0.1 mM

分散試料	サイズ / nm	イオン性液体の添 加必要量 b (mL)	比: a mM / b mL
銀	30	0.15 - 0.2	0.67 - 0.5
金	20	0.15 - 0.2	0.67 - 0.5
CdS	300	0.15 - 0.2	0.67 - 0.5
TiO ₂	20	0.15 - 0.2	0.67 - 0.5

【0025】

実施例 6

室温下、ポリイミド（サイズ：約 250 nm）粒子を 2.0 重量% 含有させたシクロヘキサン分散液 10 mL 中に凝集促進剤として、イオン性液体を 5 - 10 滴（1 滴約 0.01 mL）ずつ添加していき、激しく混合させる操作を繰り返した。0.15 mL 以上のイオン性液体を添加した場合、相分離が起き、呈色したイオン性液体の液滴が、瓶底に出現してくる。しかしながら、完全に回収のために必要なイオン性液体の添加量は水系に比べると、多めであり、1.5 mL 程度であった。本操作前後において、微粒子の形状や光吸収特性には、変化が見られなかった。

【0026】

【発明の効果】

以上述べたように、イオン性液体を用いることにより、微粒子の希薄分散液から、微粒子を極めて効率的にイオン性液体中に濃縮できるという優れた効果がもたらされる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 微粒子の希薄分散液を効率的に濃縮する方法の提供

【解決手段】 微粒子含有の希薄分散液にイオン性液体を添加して微粒子をイオン性液体中に濃縮する方法。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-086924
受付番号	50300500783
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 3月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 3月27日
-------	-------------

次頁無

特願 2003-086924

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[396020800]

1. 変更年月日

1998年 2月24日

[変更理由]

名称変更

住 所

埼玉県川口市本町4丁目1番8号

氏 名

科学技術振興事業団